HETARYLSUBSTITUIERTE PYRAZOLIDINDION-DERIVATE MIT PESTIZIDEN EIGENSCHAFTEN

Die vorliegende Erfindung betrifft neue hetarylsubstituierte Pyrazolidindion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide. Die Erfindung betrifft außerdem neue selektiv-herbizide Wirkstoffkombinationen, die hetarylsubstituierte Pyrazolidindion-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung andererseits enthalten und mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Unkrautbekämpfung in verschiedenen Nutzpflanzenkulturen verwendet werden können.

Es ist bekannt, dass bestimmte substituierte 4-Aryl-pyrazolidin-3,4-dione akarizide, insektizide und herbizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. WO 92/16510, EP-A 508 126, WO 96/11574, WO 96/21652, WO 99/47525, WO 01/17351, WO 01/17352, WO 01/17353, WO 01/17972, WO 01/17973, WO 03/028466).

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I) gefunden,

15 in welcher

5

Het für jeweils gegebenenfalls substituiertes Thiazolyl (A), Oxazolyl (B) oder Pyrazolyl (C) steht,

- A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxyalkyl steht,
- D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder
- A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A, D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppe

steht,

worin

10

15

20

- 5 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 - R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
 - R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
 - R³ für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 - R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 - R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen,

oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.

Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als Regioisomere, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im folgenden wird der Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der Bedeutungen (A) bis (C) der Gruppe Het ergeben sich folgende allgemeine Strukturen (I-A) bis (I-C):

15 worin

20

5

10

A, D und G die oben angegebene Bedeutung haben und

- X für Alkyl, Halogen, Halogenalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen steht,
- Z für Alkyl, Hydroxy, Alkoxy, Halogenalkoxy, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyloxy, Heterarylalkyloxy oder Cycloalkyl steht.

Unter Einbeziehung der allgemeinen Strukturen (I-A) bis (I-C) und unter Berücksichtigung der möglichen Verknüpfungspositionen am Pyrazolyhrest ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1) bis (I-4):

worin

A, D, G, X, Y und Z die oben genannte Bedeutung haben.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-1-a) bis (I-1-g), wenn Het für die Gruppe (A) steht,

(I-1-e):

(I-1-g):

worin

5

N-N 0

(I-1-d):

A, D, E, L, M, X, Y, \mathbb{R}^1 , \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 , \mathbb{R}^4 , \mathbb{R}^5 , \mathbb{R}^6 und \mathbb{R}^7 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-2-a) bis (I-2-g), wenn Het für die Gruppe (B) steht,

(I-2-a):

(I-2-c):

(I-2-e):

(I-2-g):

$$\begin{array}{c|c}
A & D \\
N-N & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^7-N & O
\end{array}$$

worin

A, D, E, L, M, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

(I-2-d):

(I-2-f):

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-3-a) bis (I-3-g), wenn Het für die Gruppe (C) steht,

(I-3-a):

(I-3-c):

$$R^{2} \longrightarrow 0$$

$$X \longrightarrow 0$$

(I-3-e):

(I-3-b):

(I-3-d):

(I-3-f):

(I-3-g):

worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-4-a) bis (I-4-g), wenn Het für die Gruppe (C) steht,

(I-4-a):

(I-4-b):

(I-4-d):

$$\begin{array}{c|c}
A & O-SO_2-R^3 \\
N & & & & & \\
N & & & & \\
N & & \\
N & & & \\
N & &$$

(I-4-f):

(I-4-g):

worin

A, D, E, L, M, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

5 (A) Man erhält substituierte 3-Hetaryl-pyrrolidin-2,4-dione bzw. deren Enole der Formel (I-1-a) bis (I-4-a),

in welcher

A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

wenn man

Verbindungen der Formel (II),

in welcher

A und D die oben angegebene Bedeutung haben,

5 α) mit Verbindungen der Formel (III),

in welcher

10

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt, oder

B) mit Verbindungen der Formel (IV),

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

und U für O-R⁸ mit R⁸ = C_1 - C_8 -Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, oder

γ) Verbindungen der Formel (V),

in welcher

A, D, Het und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

Außerdem wurde gefunden

- (B) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-4-b), in welchen A,
 D, R¹ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen
 der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben
 angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Säurehalogeniden der Formel (VI),

$$Hal \longrightarrow R^1$$
 (VI)

in welcher

15 R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

oder

(B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VII),

$$R^{1}$$
-CO-O-CO- R^{1} (VII)

20 in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

5

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(C) dass man die Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in welchen A, D, R², M und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (VIII),

R²-M-CO-Cl

(VIII)

in welcher

10 R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(D) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in welchen A, D, R², M und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XI),

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (IX)

20 in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

(E) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-4-d), in welchen A, D, R³ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (X),

$$R^3$$
-SO₂-Cl (X)

in welcher

5

10

15

25

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(F) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-4-e), in welchen A, D, L, R⁴, R⁵ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XI),

in welcher

L, R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

- gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
 - (G) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-4-f), in welchen A, D, E und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

5

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XII) oder (XIII),

in welchen

- Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),
- t für die Zahl 1 oder 2 und
- R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C₁-C₈-Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- 10 (H) dass man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-4-g), in welchen A, D, L, R⁶, R⁷ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, erhält, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIV),

$$R^{6}-N=C=L$$
 (XIV)

in welcher

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

20 (B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XV),

$$R^6 \longrightarrow N$$
 CI (XV)

in welcher

L. R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder Herbizide aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun auch gefunden, dass bestimmte hetarylsubstituierte Pyrazolidindion-Derivate bei gemeinsamer Anwendung mit den im weiteren beschriebenen, die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Safenern/Antidots) ausgesprochen gut die Schädigung der Kulturpflanzen verhindern und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Getreide aber auch Mais, Soja und Reis, verwendet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind auch selektiv-herbizide Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten

15 (a') mindestens ein hetarylsubstituiertes Pyrazolidindion-Derivat der Formel (I), in welcher A,
D, G und Het die oben angegebene Bedeutung haben

und

10

- (b') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:
- 4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff
 (Cumyluron), α-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessig-säure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl vgl.

5

10

15

20

25

30

35

auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thi-(Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-αazol-5-carbonsäure-phenylmethylester trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyl-1292), oxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäureethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlorphenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonylbenzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxybenzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoyl-1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3sulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IIa)

$$(X^1)_n = \bigcup_{A^1 \in \mathbb{R}^{21}} (IIa)$$

oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^{3}$$

$$X^{2}$$

$$Q$$

$$A^{2}$$

$$P^{22}$$
(IIb)

5 oder der Formel (IIc)

$$R^{23} \longrightarrow R^{24}$$

$$R^{25}$$
(IIc)

wobei

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

$$R^{26}$$
 R^{26}
 R^{26}
 R^{26}
 R^{28}
 R^{28}

10

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,

R²¹ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-15 (C₁-C₄-alkyl)-amino steht,

- R²² für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
- R²³ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
- für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
- für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes

 C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁
 C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch

 Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁴

 für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring

 oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind,

 einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅
 Oxaalkandiyl steht,
 - R²⁶ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,
 - R²⁸ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - K¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
- 25 X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X³ für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)

$$O \downarrow_{N}^{R^{30}} (X^{5})_{n} R^{29} (X^{4})_{n}$$

$$SO_{2}^{N} (IId)$$

oder der allgemeinen Formel (IIe)

$$\mathbb{R}^{32}$$
 \mathbb{R}^{33}
 \mathbb{R}^{29}
 \mathbb{R}^{29}

5 wobei

20

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

R²⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R³⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

R³³ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl sub-

stituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R³² für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

- 5 X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und
 - X⁵ filr Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte

Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten

Reste werden im folgenden erläutert:

Het steht bevorzugt für

- steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,
 - Y steht bevorzugt für Wasserstoff, C1-C6-Alkyl, Chlor oder Brom,
- z steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl, Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy oder

Hetaryl-C₁-C₂-alkyloxy oder gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

- A steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl,
- steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C1-C12-Alkyl, C3-C8-Alkenyl, C3-C8-Alkinyl, C1-C10-Alkoxy-C1-C8-alkyl, Poly-C1-C8-alkyl, C1-C8-alkyl, C1-C10-Alkylthio-C2-C8-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl, C1-C4-Alkoxy oder C1-C4-Halogenalkyl substituiertes C3-C8-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C1-C6-Alkyl, C1-C6-Halogenalkyl, C1-C6-Alkoxy, C1-C6-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl), Phenyl-C1-C6-alkyl oder Hetaryl-C1-C6-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Imidazolyl, Pyridyl, Thiazolyl, Pyrazolyl, Pyrimidyl, Pyrrolyl, Thienyl oder Triazolyl) oder
 - A und D stehen gemeinsam bevorzugt für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₃-C₆-Alkendiyl, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und

wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgruppierung, C₃-C₆-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

enthalten ist,

G steht bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

5 in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl,

 C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665

5

10

15

20

25

substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere (bevorzugt nicht mehr als zwei) nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl (beispielsweise Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl),

für gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl oder

- für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl (beispielsweise Pyridyloxy-C₁-C₆-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₆-alkyl oder Thiazolyloxy-C₁-C₆-alkyl),
- steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,
 - für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl in welchem gegebenenfalls ein Ringatom durch Sauerstoff ersetzt ist, oder
 - für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- R³ steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- R⁴ und R⁵ stehen bevorzugt unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkyl-

- thio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
- R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 - R¹³ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy oder für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl oder
 - R¹⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl oder
- 15 R¹³ und R¹⁴ stehen gemeinsam bevorzugt für C₄-C₆-Alkandiyl,

25

- R¹⁵ und R¹⁶ sind gleich oder verschieden und stehen bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl oder
- R¹⁵ und R¹⁶ stehen gemeinsam bevorzugt für einen C₂-C₄-Alkandiylrest, der gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, substituiert ist,
- R¹⁷ und R¹⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl oder
 - R¹⁷ und R¹⁸ stehen gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, bevorzugt für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 - R¹⁹ und R²⁰ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkenylamino, C₃-C₄-Alkenylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₄-alkenyl)amino.

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Het steht besonders bevorzugt für

5 X steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl,

Y steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder im Falle von Het (I-1) und (I-3) auch für Chlor oder Brom,

steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Benzyloxy oder Hetarylmethyloxy mit 5 bis 6 Ringatomen (beispielsweise Furanyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl, Thienyl),

15 A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,

D steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl,

5

C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl oder

- A und D stehen gemeinsam besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl oder C₃-C₅-Alkendiyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruuppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann, wobei als Substituenten Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy in Frage kommen,
- G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_2 - R^3$ (d), R^5 (e), R^6 (e), R^7 (g), insbesondere für (a), (b), (c) oder (g),

in welchen

- 10 E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,
- für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄
 20 Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder

 C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₃-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- R³ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,
- steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
 - R⁵ steht besonders bevorzugt für C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio,

10

25

- steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl,
- R⁷ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, oder

R⁶ und R⁷ stehen besonders bevorzugt zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Ethyl substituierten C₄-C₅-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Het steht ganz besonders bevorzugt für

X steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Trifluormethoxy, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl,

Y steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder für Methyl, Ethyl, Propyl, Chlor oder Brom im Falle von Het (I-1),

Z steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy oder Trifluorethoxy,

A steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

D steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, Allyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

oder

10

15

20

25

A und D stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist,

G steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c), $SO_{\overline{2}}R^3$ (d), R^5 (e), R^6 (e), R^7 (g), insbesondere für (a), (b) oder (c),

in welchen

5

10

15

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Thienyl oder Pyridyl,

R² steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- \mathbb{R}^3 steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro einfach substituiertes Phenyl,
- \mathbb{R}^4 steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor 5 substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
 - \mathbb{R}^5 steht ganz besonders bevorzugt für Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio,
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor **R**6 10 substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl,
- \mathbb{R}^7 steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Allyl oder 15

R⁶ und R⁷ stehen ganz besonders bevorzugt zusammen für einen C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

Het steht hervorgehoben für

- 20 X steht hervorgehoben für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,
 - Y steht hervorgehoben für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder Methyl, Ethyl oder Propyl im Falle von Het (I-1),
 - steht hervorgehoben für Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl, Z
- steht hervorgehoben für Methyl oder Ethyl, 25 Α

5

20

D steht hervorgehoben für Methyl oder Ethyl,

A und D stehen hervorgehoben für C₃-C₅-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist,

G steht hervorgehoben für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff steht,

steht hervorgehoben für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, Cyclopropyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl,

steht hervorgehoben für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl,

Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl.

Het steht insbesondere für

X steht insbesondere für gegebenenfalls einfach durch Chlor substituiertes Phenyl,

Y steht insbesondere für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder Methyl oder Propyl im Falle von Het (I-1),

5

10

25

A und D stehen insbesondere für C₃-C₅-Alkandiyl, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist,

G steht insbesondere für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

32

$$R^1$$
 (b) oder $O-R^2$ (c)

R¹ steht insbesondere für C₁-C₈-Alkyl,

R² steht insbesondere für C₁-C₈-Alkyl.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß hervorgehoben werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als hervorgehoben aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können, sofern nichts anderes angegeben ist, einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im einzelnen seien beispielsweise außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-1-a) genannt.

Tabelle 1:

Y	X
CH ₃	4-F-Ph
CH ₃	3-F-Ph
CH ₃	3,4-F ₂ -Ph
CH ₃	4-Cl-Ph
CH ₃	3-Cl-Ph
СН3	3,4-Cl ₂ -Ph
CH ₃	3-F, 4-Cl-Ph
CH ₃	4-F, 3-Cl-Ph
CH ₃	4-CF ₃ -Ph
CH ₃	3-CF ₃ -Ph
CH ₃	4-CF ₃ , 3-F-Ph
СН3	3-CF ₃ , 4-F-Ph
CH ₃	4-CF ₃ -3-Cl-Ph
CH ₃	3-CF ₃ -4-Cl-Ph
CH ₃	4-Br-Ph
CH ₃	3-Br-Ph

5

Tabelle 2:

X wie in Tabelle 1 angegeben

 $Y = C_2H_5$

Tabelle 3:

X wie in Tabelle 1 angegeben

 $Y = C_3H_7$,

5 Tabelle 4:

Y	Х
CH ₃	4-F-Ph
CH ₃	3-F-Ph
CH ₃	3,4-F ₂ -Ph
CH ₃	4-Cl-Ph
CH ₃	3-Cl-Ph
CH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph
CH ₃	3-F, 4-Cl-Ph
CH ₃	4-F, 3-Cl-Ph
CH ₃	4-CF ₃ -Ph
CH ₃	3-CF ₃ -Ph
CH ₃	4-CF ₃ , 3-F-Ph
СН3	3-CF ₃ , 4-F-Ph
СН3	4-CF ₃ -3-Cl-Ph
СН3	3-CF ₃ -4-Cl-Ph
CH ₃	4-Br-Ph
CH ₃	3-Br-Ph

Tabelle 5:

X wie in Tabelle 4 angegeben

 $Y = C_2H_5,$

Tabelle 6:

5 X wie in Tabelle 4 angegeben

$$Y = C_3H_7$$

Im einzelnen seien außer bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-3-a) genannt.

10 Tabelle 7:

Z	X
CH ₃	4-F-Ph
CH ₃	3-F-Ph
CH ₃	3,4-F ₂ -Ph
CH ₃	4-Cl-Ph
CH ₃	3-Cl-Ph
CH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph
CH ₃	3-F, 4-Cl-Ph
CH ₃	4-F, 3-Cl-Ph
CH ₃	4-CF ₃ -Ph
CH ₃	3-CF ₃ -Ph
CH ₃	4-CF ₃ , 3-F-Ph
CH ₃	3-CF ₃ , 4-F-Ph
CH ₃	4-CF ₃ -3-Cl-Ph
СН3	3-CF ₃ -4-Cl-Ph
CH ₃	4-Br-Ph

Z	Х
CH ₃	3-Br-Ph

Tabelle 8:

X wie in Tabelle 7 angegeben

 $z = C_2H_5$

5 Tabelle 9:

X wie in Tabelle 7 angegeben

 $Z = C_3H_7$

Tabelle 10:

Z	X
CH ₃	4-F-Ph
CH ₃	3-F-Ph
CH ₃	3,4-F ₂ -Ph
CH ₃	4-Cl-Ph
CH ₃	3-Cl-Ph
CH ₃	3,4-Cl ₂ -Ph
CH ₃	3-F, 4-Cl-Ph
CH ₃	4-F, 3-Cl-Ph
CH ₃	4-CF ₃ -Ph
CH ₃	3-CF ₃ -Ph
CH ₃	4-CF ₃ , 3-F-Ph
CH ₃	3-CF ₃ , 4-F-Ph
CH ₃	4-CF ₃ -3-Cl-Ph
CH ₃	3-CF ₃ -4-Cl-Ph

Z	х
CH ₃	4-Br-Ph
CH ₃	3-Br-Ph

Tabelle 11:

X wie in Tabelle 10 angegeben

 $Z = C_2H_5$

5 Tabelle 12:

10

20

X wie in Tabelle 10 angegeben

 $Z = C_3H_7$

Bevorzugte Bedeutungen der oben in Zusammenhang mit den die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen ("Herbizid-Safenern") der Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IId) und (IIe) aufgeführten Gruppen werden im Folgenden definiert.

n steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4.

A¹ steht bevorzugt für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen

steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Methylen oder Ethylen.

R²¹ steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.

- R²² steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino.
- 5 R²³ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.
 - R²⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl.

10

- steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁴ für einen der Reste -CH₂-O-CH₂-CH₂- und -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, Ethyl, Furyl, Phenyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden.
 - R²⁶ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor,
 Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl.
 - R²⁸ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl.
- 30 X¹ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluor-

methyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

- X² steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
- X³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.
- R²⁹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

5

10

25

- R³⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino.
 - R³² steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder

Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, noder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R³² für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Butan-1,4-diyl (Trimethylen), Pentan-1,5-diyl, 1-Oxa-butan-1,4-diyl oder 3-Oxa-pentan-1,5-diyl.

x⁴ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino,

Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl,

Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy.

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIa) sind in der nachstehenden Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa)

5

15

$$(X^1)_n \xrightarrow{4}_{A^1} Q$$

$$A^1 \longrightarrow R^{21}$$
(IIa)

(Positionen) Beispiel- \mathbb{R}^{21} A^1 Nr. $(X^1)_n$ (2) Cl, (4) Cl OCH₃ IIa-1 Па-2 (2) Cl, (4) Cl OCH₃ OC₂H₅ IIa-3 (2) Cl, (4) Cl OCH₃

		41	
Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X1)a	A^1	R ²¹
Па-4	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OC ₂ H ₆	OC₂H₅
IIa-5	(2) Cl	N.N.	OCH ₃
Па-6	(2) Cl, (4) Cl	N N	OCH ₃
Па-7	(2) F	N N	OCH ₃
Па-8	(2) F	N N CI	OCH ₃
Па-9	(2) Cl, (4) Cl	Cl ₃ C	OC₂H₅
IIa-10	(2) Cl, (4) CF ₃	N N	OCH ₃

Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X¹) _n	A ¹	R ²¹
Па-11	(2) Cl	F	ОСН3
Па-12	-	0-N	OC₂H₅
Па-13	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C	OC ₂ H ₅
Па-14	(2) C1, (4) C1	C ₃ H ₇ -i	OC ₂ H ₅
IIa-15	(2) Cl, (4) Cl	C ₄ H ₉ -t	OC₂H₅
Па-16	(2) Cl, (4) Cl	H ₂ O-N	OC₂H₅
Па-17	(2) Cl, (4) Cl	0-N	OC ₂ H ₅
Па-18	-		ОН

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIb) sind in der nachstehenden Tabelle 14 aufgeführt.

$$\begin{array}{c} X_{2}^{3} \stackrel{!}{\longleftrightarrow} X_{2}^{2} \\ \stackrel{!}{\longleftrightarrow} X_{2}^{2} \\ \stackrel{!}{\longleftrightarrow} X_{2}^{2} \end{array}$$
 (IIb)

Tabelle 14: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIb)

Beispiel-	(Position)	(Position)		
Nr.	X²	X³	A^2	R ²²
Пb-1	(5)	-	CH ₂	OH
	C1			
IIb-2	(5)	-	CH ₂	OCH ₃
	Cl			
Пь-3	(5)	•	CH ₂	OC ₂ H ₅
	Cl			
IIb-4	(5)	-	CH ₂	OC ₃ H ₇ -n
	Cl			
Пb-5	(5)	-	CH ₂	OC ₃ H ₇ -i
	Cl			
IIb-6	(5)	-	CH ₂	OC ₄ H ₉ -n
	Cl	Ì		
IIb-7	(5)	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H ₁₁ -n
	Cl			
Пр-8	(5)	(2)	CH ₂	ОН
	Cl	F		
Пь-9	(5)	(2)	CH ₂	ОН
	Cl	Cl		
Пь-10	(5)	† -	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
	Cl			
IIb-11	(5)	-	CH ₂	OC ₄ H ₉ -i
L	Cl			

Beispiel- Nr.	(Position)	(Position)	A ²	R ²²
Пь-12	(5) Cl	-	CH₂	H ₂ C O H ₂ C O H ₂ C O H ₂ C O H CH ₃
Пь-13	(5) Cl	-	H ₂ C CH	OCH₂CH=CH₂
Пь-14	(5) C1	-	C C H	OC₂H₅
Пь-15	(5) Cl	-	CH ₃	OCH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIc) sind in der nachstehenden Tabelle 15 aufgeführt.

5 <u>Tabelle 15:</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIc)

Beispiel-		
Nr.	R ²³	N(R ²⁴ ,R ²⁵)
Пс-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂

Beispiel-		
Nr.	R ²³	$N(R^{24},R^{25})$
Пс-2	CHCl ₂	H ₃ C CH ₃
Пс-3	CHCl ₂	CH ₃ C CH ₃
Пс-4	CHCl ₂	
IIc-5	CHCl₂	H ₃ C CH ₃
Пс-6	CHCl₂	CH ₃
IIc-7	CHCl₂	H ₃ C CH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IId) sind in der nachstehenden Tabelle 16 aufgeführt.

$$O = \begin{pmatrix} P^{30} \\ N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (X^5)_n \\ SO_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P^{29} \\ N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (X^4)_n \\ (IId) \end{pmatrix}$$

Tabelle 16: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IId)

Beispiel-		1		(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²⁹	R ³⁰	\mathbb{R}^{31}	(X ⁴) _n	(X ⁵) _n
IId-1	H	Н	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
IId-3	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
IId-4	н	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IId-5	Н	Н	. 👃	(2) OCH₃	-
IId-6	н	н	CH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-7	н	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
		·		(5) CH ₃	
Пd-8	H	Н	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-9	H	Н	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пd-10	н	Н	1	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-11	Н	H	OCH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	1
Пd-12	н	Н	OC₂H₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-13	н	Н	OC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-14	H	H	SCH ₃	(2) OCH ₃	-
•				(5) CH₃	

-	j		(Positionen)	(Positionen)
R ²⁹	R ³⁰	R ³¹	(X ⁴) _n	(X ⁵) _n
H	H	SC ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
H	H	SC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
H	H	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
H	H	NHC ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
Н	Н	NHC ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
	ĺ		(5) CH ₃	
Н	H	\ _{NH}	(2) OCH ₃	
];	(5) CH ₃	
ļ	İ			
Н	Н	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
H	H	NHC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
H	H	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
H	Н	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃	-
			(4) CH ₃	
H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	-
	H H H H H H	H H H H H H H H H H H	H H SC₂H₃ H H SC₃H₁-i H H NHCμ₃ H H NHC₂H₅ H H NHC₃H₁-i H H NHCμ₃ H NHCμ₃ H H NHCμ₃	R³9 R³0 R³1 (X⁴)n H H SC₂H₃ (2) OCH₃ (5) CH₃ (1) OCH₃ (2) OCH₃ (5) CH₃ (2) OCH₃ (5) CH₃ H H NHC₂H₃ (2) OCH₃ (5) CH₃ (2) OCH₃ (5) CH₃ H H NHC₃Hγ-i (2) OCH₃ (5) CH₃ (5) CH₃ H H NHC₃Hγ-i (2) OCH₃ H H NHC₃Hγ-i (2) OCH₃ H H NHC₃Hγ-i (2) OCH₃ H H N(CH₃)₂ (2) OCH₃ H H N(CH₃)₂ (2) OCH₃ H H N(CH₃)₂ (3) CH₃ H H N(CH₃)₂ (3) CH₃ H H N(CH₃)₂ (3) CH₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIe) sind in der nachstehenden Tabelle 17 aufgeführt.

$$\mathbb{R}^{32}$$
 \mathbb{R}^{33}
 \mathbb{R}^{29}
 \mathbb{R}

Tabelle 17: Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIe)

Beispiel-	1			(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²⁹	R ³²	R ³³	(X ⁴) _n	(X ⁵) _a
Пс-1	H	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Пе-2	H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
Пе-3	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
Пе-4	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
He-5	H	Н		(2) OCH ₃	-
Пе-6	Н	CH₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
Пе-7	Н	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пе-8	Н	н	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	•
				(5) CH ₃	
Пе-9	Н	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пе-10	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
He-11	H	H	1	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IIe-12	H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	

Als die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung [Komponente (b)] sind Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate und die Verbindungen IIe-5 und IIe-11 am meisten bevorzugt, wobei Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr-diethyl besonders hervorgehoben seien.

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-191736).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIc) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2218097, DE-A-2350547).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IId) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-19621522/US-A-6235680).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIe) sind bekannt und können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-99/66795/US-A-6251827).

10 Beispiele für die erfindungsgemäßen selektiv herbiziden Kombinationen aus jeweils einem Wirkstoff der Formel (I) und jeweils einem der oben definierten Safener sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle Beispiele für die erfindungsgemäßen Kombinationen

Safener	
Cloquintocet-mexyl	
Fenchlorazole-ethyl	
Isoxadifen-ethyl	
Mefenpyr-diethyl	
Furilazole	
Fenclorim	
Cumyluron	
Daimuron /Dymron	
Dimepiperate	
·Пе-11	
Пе-5	
Cloquintocet-mexyl	
Fenchlorazole-ethyl	
Isoxadifen-ethyl	
Mefenpyr-diethyl	
Furilazole	
Fenclorim	
Cumyluron	

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener	
I-b	Daimuron /Dymron	
I-b	Dimepiperate	
I-b	Пе-11	
I-b	IIe-5	
I-c	Cloquintocet-mexyl	
I-c	Fenchlorazole-ethyl	
I-c	Isoxadifen-ethyl	
I-c	Mefenpyr-diethyl	
I-c	Furilazole	
I-c	Fenclorim	
I-c	Cumyluron	
I-c ·	Daimuron /Dymron	
I-c	Dimepiperate	
I-c	Пе-5	
I-c	Пе-11	
I-d	Cloquintocet-mexyl	
I-d	Fenchlorazole-ethyl	
I-d	Isoxadifen-ethyl	
I-d	Mefenpyr-diethyl	
I-d	Furilazole	
I-d	Fenclorim	
I-d	Cumyluron	
I-d	Daimuron /Dymron	
I-d	Dimepiperate	
I-d	Пе-11	
I-d	, IIe-5	
I-e	Cloquintocet-mexyl	
I-e	Fenchlorazole-ethyl	
I-e	Isoxadifen-ethyl	
I-e	Mefenpyr-diethyl	
I-e	Furilazole	
I-e	Fenclorim	
I-e	Cumyluron	
, I-e	Daimuron /Dymron	

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-e	Dimepiperate
I-e	Пе-5
I-e	He-11
I-f	Cloquintocet-mexyl
I-f	Fenchlorazole-ethyl
I-f	Isoxadifen-ethyl
I-f	Mefenpyr-diethyl
I-f	Furilazole
I-f	Fenclorim
I-f	Cumyluron
I-f	Daimuron /Dymron
I-f	Dimepiperate
I-f	IIe-5
I-f	Пе-11
I-g	Cloquintocet-mexyl
I-g	Fenchlorazole-ethyl
I-g	Isoxadifen-ethyl
I-g	Mefenpyr-diethyl
I-g	Furilazole
I-g	Fenclorim
I-g	Cumyluron
I-g	Daimuron /Dymron
I-g	Dimepiperate
I-g	Пе-5
I-g	Пе-11

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus hetarylsubstituierten Pyrazolidindion-Derivaten der allgemeinen Formel (I) und Safenern (Antidots) aus der oben aufgeführten Gruppe (b') bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, insbesondere in Getreide (vor allem Weizen), aber auch in Soja, Kartoffeln, Mais und Reis zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden können.

5

10

Dabei ist es als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonisieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Gruppe (b') geeignet sind, die schädigende Wirkung von hetarylsubstituierten Pyrazolidindion-Derivaten auf die Kulturpflanzen annähernd vollständig aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern maßgeblich zu beeinträchtigen.

Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der besonders und am meisten bevorzugten Kombinationspartner aus der Gruppe (b'), insbesondere hinsichtlich der Schonung von Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste und Roggen, aber auch Mais und Reis, als Kulturpflanzen.

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A-α) Hexahydropyridazin und (Chlorcarbonyl)-2-[4-(2-(4-chlorphenyl)-5-methyl)-thiazolyl]-keten als Ausgangsverbindungen, so kann der Reaktionsverlauf des Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A-β) Hexahydropyridazin und 4-[2-(4-Chlorphenyl)-5-methyl]-thiazolyl-malonsäuredimethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren Å (γ) 1-Ethoxy-carbonyl-2-[1-(3-(4-Chlorphenyl)-5-methyl)-pyrazolylmethyl]-hexahydropyridazin als Edukt, so kann der Reaktionsverlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Bα) 4-[4-(5-Methyl-2-(3-chlor-phenyl)-thiazo-lyl]-1,2-dimethylpyrazolidin-3,5-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Bß) 4-[4-(5-Ethyl-2-(4-methoxy-phenyl))-thia-zolyl]-1,2-tetramethylenpyrazolidin-3,5-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 4-[4-(5-Methyl-2-(4-chlor-phenyl))-thiazolyl]-1,2-tetramethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Chlorameisensäureethoxyethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

HO
N
N
O
CH₃

$$O$$
CC₂H₅
 O
CC₃
 O
CC₄
 O
CC₄
 O
CC₅
 O
CC₅
 O
CC₆
 O
CC₇
 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), 4-[1-(5-Methyl-3-(4-chlor-phenyl))-pyrazolyl]-1,2-dimethyl-pyrazolidin-3,5-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (E) 4-[1-(5-Methyl-3-(4-trifluormethyl-phenyl))-pyrazolyl]-1,2-pentamethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man gemäß Verfahren (F) 4-[1-(5-Methyl-3-(4-chlor-phenyl))-pyrazolyl]-1,2-tetramethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

Verwendet man gemäß Verfahren (G) 4-[4-(5-Methyl-2-(4-trifluormethyl-phenyl))-thiazolyl]-1,2-ethyloxamethyl-pyrazolidin-3,5-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man gemäß Verfahren (H α) 4-[4-(5-Methyl-2-(4-trifluormethyl-phenyl))-thiazolyl]-1,2-tetramethylen-pyrazolidin-3,5-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man gemäß Verfahren (Hß) 3-[4-(5-Methyl-2-(4-chlor-phenyl))-thiazolyl]-1,2-dimethyl-pyrazolidin-3,5-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

Die bei den obigen Verfahren (A- α) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene der Formel (III) sind neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7, (4), 155-158, 1975, WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/36868 und DE 1 945 703). So erhält man z.B. die Verbindungen der Formel (III)

in welcher

5

Het die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor oder Brom steht,

wenn man

10 substituierte Phenylmalonsäuren der Formel (IV-a)

in welcher

15

20

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen wie z.B. Pyridin oder Triethylamin, umsetzt.

Die substituierten Phenylmalonsäuren der Formel (IV-a) sind neu. Sie lassen sich in einfacher Weise nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 517 ff, EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243, WO 97/01535, WO 97/36868 und WO 98/05638).

So erhält man Phenylmalonsäuren der Formel (IV-a)

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

wenn man Phenylmalonsäureester der Formel (IV)

5

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

U für OR⁸

und

10 R⁸ für Alkyl steht,

zunächst in Gegenwart einer Base und einem Lösungsmittel verseift und anschließend vorsichtig ansäuert (EP-A-528 156, WO 96/35 664, WO 97/02 243).

Die Malonsäureester der Formel (IV) mit U = OR⁸

Het
$$CO_2R^8$$
 (IV)

15 in welcher

Het und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

sind neu mit Ausnahme von (1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazolyl)-malonsäurediethylester und [1-(2,4-Dinitrophenyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl]malonsäurediethylester (Alberola et. al., Anales de Quimica, Srie C: Quimica Organica y Bioquimica, 83, 55-61, 1987).

Sie lassen sich nach allgemein bekannten Methoden der Organischen Chemie (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986), Organikum VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 587 ff., WO 96/35664, WO 97/02243, WO 97/01535, WO 97/36868, WO 98/05638 und WO 99/47525) aus Hetarylessigsäureestern der Formel (XVI)

in welcher

10 Het und R⁸ die oben genannte Bedeutung haben,

darstellen.

20

Die Hetarylsäureester der Formel (XVI) sind teilweise käuflich, teilweise bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen

- a) Thiazolylessigsäureester: C.S. Rooney et al. J. Med. Chem. <u>26</u>, 700-714 (1983); EP-A-368 592; M.S. Malamas et al. J. Med. Chem. <u>39</u>, 237-246 (1996); J. L. Collins et al. J. Med. Chem. <u>41</u>, 5037-5054 (1998); NL-A-66 14 130;
 - b) Oxazolylessigsäureester: K. Meguro et al., Chem. Pharm. Bull, 34, 2840-2851 (1986), M. Sehi et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 4435-4440 (1988), Malmas et al., J. Med. Chem. 39, 237-245 (1996), EP 0 177 353 A2, WO 87/03 807, WO 95/18 125, B. Hulin, J. Med. Chem. 35, 1853-1864 (1992), EP 0 389 699 A1.
 - Die N-Pyrazolylessigsäureester der Formel (XVI) sind bekannt (DE-A 10 152 005). Sie sind nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellbar (Nam, N.L. et. al, Chemistry of Heterocyclic Compounds 34, 382, (1998); L.K. Kulihova, L.V. Cherkesova, Khimiko-Farmateseyticheskii Zhurnal, 8, 18-21, (1974)).
- Die C-Pyrazolylessigsäureester der Formel (XVI) sind teilweise käuflich, teilweise bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren herstellen (US-Patent No. 4,146,721, JP-A-48 028 914, DE-A-1 946 370).

PCT/EP2004/007665

Die für das erfindungsgemäße Verfahren $(A-\alpha)$ und $(A-\beta)$ als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (II)

A-NH-NH-D (II)

in welcher

5 A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

sind teilweise käuflich, teilweise aus der eingangs zitierten Literatur bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. <u>585</u>, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C. Ferri, Seite 212, 513; Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. <u>443</u>, 242 (1925); Chem. Ber. <u>98</u>, 2551 (1965), EP-A-508 126, WO 92/16510, WO 99/47 525, WO 01/17 972).

Die für das erfindungsgemäße Verfahren (A-y) benötigten Verbindungen der Formel (V)

Het
$$N_N$$
 CO_2R^8 (V)

in welcher

A, D, Het und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

15 sind neu.

10

Man erhält die Hetarylcarbazate der Formel (V) beispielsweise, wenn man Carbazate der Formel (XVII)

in welcher

20 A, R⁸ und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit substituierten Hetarylessigsäurederivaten der Formel (XVIII)

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat und

für eine durch Carbonsäureaktivierungsreagenzien wie Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (wie z.B. Dicyclohexylcarbondiimid), Phosphorylierungsreagenzen (wie z.B. POCl₃, BOP-Cl), Halogenierungsmittel z.B. Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Chlorameisensäureester eingeführte Abgangsgruppe oder OR⁸ steht, in welcher R⁸ die oben angegebene Bedeutung hat,

nach allgemein bekannten Methoden der organischen Chemie umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (XVIII) sind teilweise neu. Sie lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren und wie aus den Herstellungsbeispielen ersichtlich darstellen (s. z.B. H. Henecka, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 8, S. 467-469 (1952)).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVIII) beispielsweise, indem man substituierte Hetarylessigsäuren der Formel (XIX)

15

20

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid), Phosphonylierungsreagenzien wie (z.B. POCl₃, BOP-Cl), Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (z.B. Dicyclohexylcarbonyldiimid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid oder Ethern, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Die Hetarylessigsäuren der Formel (XIX) sind teilweise käuflich, teilweise bekannt oder lassen sich nach den im Prinzip bekannten Verfahren, die auch zur Herstellung der Verbindungen der Formel (XVI) genannt wurden, herstellen.

5

10

15

20

30

Die Carbazate der Formel (XVII) sind teilweise käufliche und teilweise bekannte Verbindungen oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Verfahren der organischen Chemie herstellen.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (VI) Carbonsäureanhydride der Formel (VII), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäureester der Formel (VIII), Chlorameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (IX), Sulfonsäurechloride der Formel (X), Phosphorverbindungen der Formel (XI) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (XII) und (XIII) und Isocyanate der Formel (XIV) und Carbamidsäurechloride der Formel (XV) sind allgemein bekannte Verbindungen der Organischen bzw. Anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (II), (XVI), (XVII) und (XIX), sind teilweise käuflich, teilweise bekannt und/oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden herstellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A- α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazine der Formel (II) oder Salze dieser Verbindungen mit Ketensäurehalogeniden der Formel (III) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Mesitylen, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, Toluol, Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Glykoldimethylether, Diglykoldimethylether und Diphenylethan, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid oder N-Methylpyrrolidon.

Als Säureakzeptoren können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (A-α) alle üblichen Säureakzeptoren verwendet werden.

Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrensvariante (A-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Zweckmäßigerweise arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 220°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren $(A-\alpha)$ wird zweckmäßigerweise unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A- α) setzt man die Reaktions-komponenten der Formeln (II) und (III), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, und gegebenenfalls die Säureakzeptoren im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) zu verwenden.

5

10

15

20

25

Das Verfahren (A-B) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Hydrazine der Formel (II) oder Salze dieser Verbindung, in welcher A und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Malonsäurederivaten der Formel (IV), in welcher Het und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart einer Base einer Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A-ß) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Mesitylen, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diphenylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-ß) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C8-C10)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Verwendbar sind auch tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecan (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Aß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei
Temperaturen zwischen 0°C und 280°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 180°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A-B) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-B) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und (IV) im Allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 mol) zu verwenden.

Das Verfahren (A-γ) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (V), in welcher A, D, Het und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A- γ) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

15

20

25

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-γ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-30 γ) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A-y) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-γ) setzt man die Reaktionskomponenten der Formel (V) und die deprotonierenden Basen im Allgemeinen in etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (B-α) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (VI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-α) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

10

15

20

30

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-α) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B-α) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (VI) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (B-ß) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-ß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

5

10

15

25

30

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (B-3) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B-ß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B-ß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (VII) im allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

Im allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes

Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

5

10

15

20

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, Nitrile wie Acetonitril und auch stark polare Solventien, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (VIII) im allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Verbindungen der Formel (IX) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (D) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (IX) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

30 Vorzugsweise werden Acetonitril, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-4-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

10

20

25

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (X) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (X) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-1-a) bis (I-4-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (XI) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formeln (I-1-e) bis (I-4-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-1-a) bis (I-4-a), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XI) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

10

20

25

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid,
15 Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (XIII) oder Aminen der Formel (XIII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) jeweils (H-α) mit Verbindungen der Formel (XIV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (H-β) mit Verbindungen der Formel (XV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

5

20

25

Bei Herstellungsverfahren (H-α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XIV) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren (H-ß) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XV) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Nitrile, Ester, Ether, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Essigsäureethylester, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (I-1-a) bis (I-4-a) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütertoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

5

10

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

15 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., 25 Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bernisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

5

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

5

10

15

20

25

30

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Die erfindunsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen, Injezieren und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

10

15

20

25

30

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

5 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

10

15

20

25

30

2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazone; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Dicloran: Diethofencarb; Diclomezine; Difenoconazole: Diflumetorim; Dimethirimol: Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin: Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam;

Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Pro-5 quinazid: Prothioconazole: Pyraclostrobin: Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxyfen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur: Tebuconazole: Tecloftalam: Tecnazene: Tetcyclacis; Tetraconazole: Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolylfluanid; 10 Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-chlorophenyl)-2-propynyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl- 2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamide; 1-(1-naphthalenyl)-1H-pyrrole-2,5-dione; 2,3,5,6-tetrachloro-4-(methylsulfonyl)-pyridine; 2-amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolecarboxamide; 15 2-chloro-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-trichloro-2,6pyridinedicarbonitrile; Actinovate; cis-1-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-cycloheptanol; methyl 1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazole-5-carboxylate; monopotassium carbonate; N-(6-methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamide; N-butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1oxaspiro[4.5]decan-3-amine; Sodium tetrathiocarbonate;

sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

Bakterizide:

30

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin,

25

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Benclothiaz, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfen-vinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifosmethyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer), Cyromazine,

DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimefluthrin, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439,

Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomopthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb,

Gamma-Cyhalothrin, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren,

Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene,

IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,

Japonilure,

5

15

25

Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene,

Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron,

Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metofluthrin, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800,

Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron,

10 OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemetonmethyl,

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Potassium oleate, Prallethrin, Profenofos, Profluthrin, Promecarb, Propaphos, Propagite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525.

S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121,

Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Trichoderma atroviride, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii,

WL-108477, WL-40027,

YI-5201, YI-5301, YI-5302,

XMC, Xylylcarb,

15

20

25

ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901,

5 die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z),

die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren Safenern bzw. Semichemicals ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit Hemmstoffen vorliegen, die einen Abbau des Wirkstoffes nach Anwendung in der Umgebung der Pflanze, auf der Oberfläche von Pflanzenteilen oder in pflanzlichen Geweben vermindern.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

10

15

20

25

30

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernäh-

10

15

20

25

30

rungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maisund Kartoffelsorten genannt, die unter sorten, Baumwollsorten, Sojasorten Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden.

Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., 10 Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acari, (Acarina) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp.,

30 Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

30 Käfer wie

5

10

15

20

25

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus

africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

5 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

20

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

10 Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um

15 Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

5

15

25

30

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

10

15

20

25

30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B.

Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

10

20

25

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid, Triflumuron, Chlothianidin, Spinosad, Tefluthrin,

sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

5

10

15

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb, Fe-chelate; oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

25

30

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamo-ylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmalein-imid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in

Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium,
Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp..

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

20 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

25

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coloptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex

pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis,
10 Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Neonicotinoiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

15

20

25

30

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können auch als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium,

Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa, Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.

10

20

25

30

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und
ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung
in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-,
Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und
Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665 93

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

10

15

20

25

30

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern ("Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

5

10

15

20

25

30

1

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil(-allyl), Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -

10

15

25

P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (-methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Für die Mischungen kommen weiterhin bekannte Safener in Frage, beispielsweise:

AD-67, BAS-145138, Benoxacor, Cloquintocet (-mexyl), Cyometrinil, 2,4-D, DKA-24, Dichlormid, Dymron, Fenclorim, Fenchlorazol (-ethyl), Flurazole, Fluxofenim, Furilazole, Isoxadifen (-ethyl), MCPA, Mecoprop (-P), Mefenpyr (-diethyl), MG-191, Oxabetrinil, PPG-1292, R-29148.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665 96

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

5 Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel I-1-a-1

1,3 g (0,003 mol) der Verbindung gemäß Beispiel V-1-1 werden in 54 ml N,N-Dimethylacetamid vorgelegt, 0,723 g (0,006 mol) Kalium-tert.-butylat zugeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gibt man Eiswasser hinzu und stellt mit konzentrierter Salzsäure den pH-Wert auf pH = 1 ein. Da es zu keiner Fällung kommt, wird die Reaktionslösung mit Toluol extrahiert und das Lösungsmittel abrotiert.

Die Kristallisation erfolgt mit Heptan.

10 Ausbeute: 0,38 g (33 % d. Theorie), Fp. 233°C

Beispiel I-1-b-1

0,2 g der Verbindung gemäß Beispiel I-1-a-1 mit 0,063 g Chlorameisensäureethylester in 10 ml Tetrahydrofuran vorlegen und 15 min. rühren, 1 mg N,N-Dimethylaminopyridin und 0,04 ml Triethylamin zugeben. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur und gibt dann 50 ml Wasser dazu. Es wird mit Dichlormethan extrahiert, getrocknet und das Lösungsmittel einrotiert. Man gibt wenig Essigsäureethylester hinzu und fällt mit n-Heptan aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es erfolgt Trocknung im Trockenschrank.

Ausbeute: 0,086 g (36 % d. Theorie), Fp. 167°C

Beispiel I-3-a-1

1. Beispiel (IV-3-1)

5

10

15

108 mg (4,2 mmol) Natriumhydrid wird in trockenem Toluol vorgelegt, auf 100°C erwärmt, 784 mg (2,7 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel XXIV-A-3 (DE-A-10 152 005) in 724 mg (8 mmol) Dimethylcarbonat aufgenommen und addiert. Anschließend 1,5 h unter Rückfluss erhitzt, abgekühlt auf 0°C, Methanol langsam zugetropft und das Gemisch im Vakuum eingeengt. Der Rotationsrückstand wird in 10 %iger Ammoniumchloridlösung aufgenommen und mit Toluol extrahiert. Die Toluolphase wird getrocknet, eingeengt und über 300 ml Kieselgel KG 60 mit Cyclohexan/Essigester 10:1 chromatographiert.

Ausbeute: 620 mg (64 %, 98 %ig HPLC)

2. Beispiel (I-3-a-1)

Die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel (IV-3-1) (50 mg, 0,14 mmol), Hexahydropyrazin x 2 HCL (23 mg, 0,14 mmol) und Triethylamin (29 mg, 0,29 mmol) werden in 25 ml Xylol über Nacht unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter Rückfluss gerührt. Das Gemisch im Vakuum eingeengt, in Methylenchlorid aufgenommen und mit verdünnter HCl extrahiert, die

organische Phase getrocknet, im Vakuum eingeengt: 45 mg. Anschließend erfolgte eine Trennung am Chromatotron mit den Eluenten Cyclohexan/Essigester = 10:1 bis 1:1.

Ausbeute: 18 mg (34 %), Fp.: 83-86°C.

Beispiel I-3-a-2

5

3,2 g (0,008 mol) der Verbindung gemäß Beispiel V-3-1 legt man in 40 ml N,N-Dimethylacetamid vor, gibt 1,85 g Kalium-tert.-butylat zu und rührt 1 Stunde bei 50°C. Nach Abkühlung gibt man 80 g Eis hinzu. Der pH-Wert wird mit konzentrierter Salzsäure auf pH-1 gebracht. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit n-Heptan aufgeschwemmt. Es erfolgt Trocknung.

10 Ausbeute: 2 g (71 % d. Theorie), Fp. 224°C

In Analogie zu den Beispielen (I-3-a-1) und (I-3-a-2) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-3-a)

BspNr.	Α	D	X	Y	Z	Fp.°C
I-3-a-3	-(CH ₂) ₄		4-ClC ₆ H ₄	Н	CH ₃	199

Beispiel I-3-b-1

0,2 g der Verbindung gemäß Beispiel I-3-a-2 und 0,06 ml 2-Methylpropionylchlorid in 10 ml Tetrahydrofuran werden 15 min. gerührt. Man gibt 1 mg N,N-Dimethylaminopyridin und 0,04 ml Triethylamin hinzu und rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur. Man gibt 50 ml Wasser hinzu und extrahiert mit Dichlormethan. Es wird getrocknet und da Lösungsmittel abrotiert. Man gibt wenig Essigsäureethylester zur Reaktionslösung und fällt mit n-Heptan aus. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute: 0,2 g (94 % d. Theorie), Fp. 166°C

In Analogie zu Beispiel (I-3-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-3-b)

BspNr.	A	D	X	Y	Z	R ¹	Fp.°C
I-3-b-2	-(CH ₂) ₄		4-ClC ₆ H ₄	Н	СН3	t-C ₄ H ₉	86
I-3-b-3	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂		4-ClC ₆ H ₄	Н	СН3	t-C ₄ H ₉	182

Beispiel I-3-c-1

5

0,2 g der Verbindung gemäß Beispiel (I-3-a-2) und 0,06 ml Chlorameisensäureethylester werden in 10 ml Tetrahydrofuran vorgelegt und 15 min gerührt. Man gibt 1 mg N,N-Dimethylaminopyridin und 0,04 ml Triethylamin hinzu. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur, gibt 50 ml Wasser hinzu und extrahiert mit Dichlormethan. Es wird getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Man gibt wenig Essigsäureethylester hinzu und fällt mit n-Heptan aus. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Es erfolgt Trocknung im Trockenschrank.

Ausbeute: 0,19 g (79 % d. Theorie), Fp. 128°C

Beispiel V-1-1

1,1 g (0,006 mol) Oxdiazepin-ethylcarbamat werden in 40 ml Tetrahydrofuran vorgelegt, mit 3,6 ml Triethylamin und 1,7 g (0,006 mol) 2-(4-Chlor-phenyl)-5-methyl-thiazolyl-essigsäure versetzt und 10 min. gerührt. Es werden 0,6 ml Phosphorylchlorid zugetropft und unter dünnschichtchromatographischer Kontrolle unter Rückfluss gerührt. Es wird einrotiert und der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und einrotiert.

10 Ausbeute: 1,4 g (52 % d. Theorie), Öl

5

Das Öl wurde ohne weitere Reinigung in die Synthese von Beispiel I-1-a-1 eingesetzt.

¹H-NMR-Daten (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.8$ (d, 2H, Ar-H), 7, 35 (d, 2H, Ar-H), 2,4 (s, 3H, CH₃-Thiazolyl), 1,3 (tr, 3H, CH₃-CH₂-O) ppm.

In Analogie zu Beispiel (V-1-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung von Verbindungen der Formel (V) erhält man folgende Verbindungen der Formel (V-3)

BspNr.	A	D	X	Y	Z	R ⁸	Fp.°C
V-3-1	-(CH ₂)) ₂ -O-(CH ₂) ₂	4-CIC ₆ H ₄	H	CH ₃	C ₂ H ₅	120
V-3-2	-(CH ₂) ₄		4-ClC ₆ H ₄	Н	CH ₃	C ₂ H ₅	*Ö1

^{*&}lt;sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.3$ (t, 3H, O-CH₂CH₃), 2.25 (s, 3H, Pyrazolyl-<u>CH₃</u>), 4.8, 5.1 (2d, 2H, N-<u>CH₂-CO</u>), 6.35 (s, 1H, Pyrazolyl-<u>H</u>)ppm.

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

Testinsekt:

Diabrotica balteata - Larven im Boden

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665

Beispiel B

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Beispiel C

5

10

15

20

1. Herbizide Wirkung im Vorauslauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von Emulsionskonzentraten (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 800 l/ha unter Zusatz von Netzmittel auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert.

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Testpflanzen gehalten. Die visuelle Bonitur der Schäder an den Versuchspflanzen erfolgt nach einer Versuchszeit von 2 bis 3 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

2. Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Ca. 2 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die in Form von Emulsionskonzentraten (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 800 1/ha unter Zusatz von Netzmitteln auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach 2 WochenStandzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen vonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Pre-emergence Gewächshaus	g a.i. / ha	Lolium	Setaria
Bsp. I-3-a-1	1000	100	100

Post-emergence Gewächshaus	g a.i. / ha	Echinoclora	Lolium	Setaria
Bsp. I-3-a-1	1000	100	90	100

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665

Beispiel D

Myzus-Test - (Spritzbehandlung)

Lösungsmittel:

78 Gewichtsteile Aceton

1.5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

0,5 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Chinakohlblattscheiben (Brassica pekinensis), die von allen Stadien der Grünen Pfirsichblattlaus

(Myzus persicae) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten

Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Blattläuse abgetötet wurde, 0 % bedeutet, dass keine Blattläuse abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute
15 Wirksamkeit:

Tabelle D

pflanzenschädigende Insekten Myzus-Test (Spritzbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5d
Beispiel I-3-a-1	100	100

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I),

in welcher

Het für jeweils gegebenenfalls substituiertes Thiazolyl (A), Oxazolyl (B) oder Pyrazolyl (C) steht,

A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl oder Alkoxyalkyl steht,

D für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gesättigtes oder ungesättigtes Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eines oder mehrere Ringglieder durch Heteroatome ersetzt sind, Arylalkyl, Aryl, Hetarylalkyl oder Hetaryl steht oder

A und D gemeinsam mit den Atomen an die sie gebunden sind für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A, D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppe

steht,

20 worin

10

10

15

20

25

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl, das durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Hetaryl, Phenoxyalkyl oder Hetaryloxyalkyl steht,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
- R³ für Alkyl, Halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Cycloalkylthio und für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen Cyclus stehen.
- 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

Het für

$$Y \longrightarrow X \qquad ; \qquad Y \longrightarrow X \qquad ; \qquad (I-1) \qquad \qquad (I-2)$$

15

20

- X für C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl steht,
- 5 Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Chlor oder Brom steht,
 - Z für C₁-C₆-Alkyl, Hydroxy, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkyloxy oder Hetaryl-C₁-C₂-alkyloxy oder gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
 - A für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl steht,
 - D für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein Ringglied durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl, Hetaryl mit 5 oder 6 Ringatomen, Phenyl-C₁-C₆-alkyl oder Hetaryl-C₁-C₆-alkyl mit 5 oder 6 Ringatomen steht oder
 - A und D gemeinsam für jeweils gegebenenfalls substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₃-C₆-Alkendiyl stehen, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und
 - wobei als Substituenten jeweils in Frage kommen:

Halogen, Hydroxy, Mercapto oder jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyloxy, oder eine weitere C₃-C₆-Alkandiylgruppierung, C₃-C₆-Alkendiylgruppierung oder eine Butadienylgruppierung, die gegebenenfalls durch C₁-C₆-Alkyl substituiert ist, oder worin gegebenenfalls eine der folgenden Gruppen

enthalten ist,

5

10

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls ein oder mehrere nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl,

für gegebenenfalls durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, Poly-C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl,

für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl in welchem gegebenenfalls ein Ringatom durch Sauerstoff ersetzt ist, oder

für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

15

5

10

20

- R³ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Alkenylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
 - R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Halogenalkyl, C₁-C₈-Alkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl, gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
 - R¹³ für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy oder für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes Cyclopropyl oder Cyclohexyl steht oder
 - R¹⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht oder

20

- R^{13} und R^{14} gemeinsam für C₄-C₆-Alkandiyl stehen,
- R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und für C₁-C₄-Alkyl stehen oder
- 25 R¹⁵ und R¹⁶ gemeinsam für einen C₂-C₄-Alkandiylrest stehen, der gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, substituiert ist,
 - R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl stehen oder

- R¹⁷ und R¹⁸ gemeinsam mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, für eine Carbonylgruppe oder für gegebenenfalls durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₅-C₇-Cycloalkyl stehen, in dem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,
- 5 R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, C₃-C₄-Alkenylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino oder Di-(C₃-C₄-alkenyl)amino stehen.
 - 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

Het für

(1-3)

10

15

X für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Nitro oder Cyano substituiertes Phenyl steht,

(1-4)

- Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder im Falle von Het (I-1) und (I-3) auch für Chlor oder Brom steht,
 - Z für C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy oder jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₂-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Benzyloxy oder Hetarylmethyloxy mit 5 bis 6 Ringatomen steht,
- 20 A für Wasserstoff, jeweils einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl steht,

15

20

25

- für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl, oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht oder
- A und D gemeinsam für gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiertes C₃-C₅
 Alkandiyl oder C₃-C₅-Alkendiyl stehen, in welchem gegebenenfalls eine

 Methylengruuppe durch eine Carbonylgruppe, Sauerstoff oder Schwefel ersetzt

 sein kann, wobei als Substituenten Hydroxy, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy in

 Frage kommen,
 - G steht besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

 R^1 (b), R^2 (c), $SO_2 - R^3$ (d), R^5 (e).

E (f) oder R^7 (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl oder gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl, in welchem

gegebenenfalls ein oder zwei nicht direkt benachbarte Ringglieder durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio oder C₁-C₄-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkyl oder C_1 - C_3 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, Trifluormethyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_2 -Halogenalkyl oder C_1 - C_2 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- R³ für gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₃-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,
- R⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,
- R⁵ für C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio steht,

10

5

15

20

10

15

20

25

R6 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₃-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,

R⁷ für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl steht, oder

R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl oder Ethyl substituierten C₄-C₅-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

Het für

$$\begin{array}{c|c}
Y & S & Oder & N & X \\
\hline
N & Z & Steht, \\
\hline
(I-1) & (I-3) & Steht, \\
\end{array}$$

X für Methyl, Ethyl, Propyl, Trifluormethyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Trifluormethoxy, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert.-Butoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl steht,

Y für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder für Methyl, Ethyl, Propyl, Chlor oder Brom im Falle von Het (I-1) steht,

Z für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Difluormethoxy oder Trifluorethoxy steht,

A für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes Methyl, Ethyl, Allyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl steht,

15

20

oder

A und D gemeinsam für gegebenenfalls substituiertes C₃-C₅-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch Sauerstoff ersetzt ist und welches gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy substituiert ist,

G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$\mathbb{R}^{1}$$
 (b), \mathbb{R}^{2} (c), \mathbb{R}^{2} (d), \mathbb{R}^{6} (e), \mathbb{R}^{7} (g) steht,

10 in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R1 für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Thienyl oder Pyridyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Methoxy substituiertes Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- R³ für Methyl, Ethyl, n-Propyl oder gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, tert.-Butyl, Methoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro einfach substituiertes Phenyl steht,
- für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄
 Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkyl
 thio oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro,

 Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₂-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio oder C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio steht,
 - R⁵ für Methoxy, Ethoxy, Methylthio oder Ethylthio steht,
- 15 R⁶ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl oder Methoxy substituiertes Benzyl steht,
 - R⁷ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl oder Allyl steht oder
 - R⁶ und R⁷ zusammen für einen C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.
 - 5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- 25 Het für

Y S oder
$$-N$$
 steht,
$$(I-1)$$
 (I-3)

- X für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Trifluormethyl, Methoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl steht,
- Y für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder Methyl, Ethyl oder Propyl im Falle von Het (I-1) steht,
- 5 Z für Methyl, Ethyl, Propyl oder Isopropyl steht,
 - A für Methyl oder Ethyl steht,
 - D für Methyl oder Ethyl steht,

A und D für C₃-C₅-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist,

10 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$\mathbb{R}^1$$
 (b), \mathbb{R}^2 (c), steht,

in welchen

20

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff steht,

für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl, Cyclopropyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Methoxy, tert.-Butoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für gegebenenfalls einfach durch Chlor oder Methyl substituiertes Pyridyl steht,

 R^2 für C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy- C_2 - C_3 -alkyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

6. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

Het für

- X für gegebenenfalls einfach durch Chlor substituiertes Phenyl steht,
- 5 Y für Wasserstoff im Falle von Het (I-3) oder Methyl oder Propyl im Falle von Het (I-1) steht,
 - Z für Methyl steht,

A und D für C₃-C₅-Alkandiyl stehen, worin gegebenenfalls ein Kohlenstoffatom durch ein Sauerstoffatom ersetzt ist,

10 G für Wasserstoff (a) oder für eine der Gruppen

$$\mathbb{R}^1$$
 (b) oder $O-\mathbb{R}^2$ (c) steht,

- R^1 für C_1 - C_8 -Alkyl steht,
- R^2 für C_1 - C_8 -Alkyl steht.
- 7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von
 - A) Verbindungen der Formel (I-1-a) bis (I-4-a),

in welcher

A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II),

5 in welcher

A und D die oben angegebene Bedeutung haben,

a) mit Verbindungen der Formel (III),

in welcher

10 Het die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors umsetzt, oder

B) mit Verbindungen der Formel (IV),

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

und U für O-R⁸ mit R⁸ = C_1 - C_8 -Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt, oder

10

15

20

γ) mit Verbindungen der Formel (V),

in welcher

A, D, Het und R⁸ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

- (B) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-b) bis (I-4-b), in welchen A, D, R¹ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (α) mit Säurehalogeniden der Formel (VI),

in welcher

R1 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

(B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (VII),

$$R^1$$
-CO-O-CO- R^1 (VII)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

10

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in welchen A, D, R², M und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (VIII),

$$R^2$$
-M-CO-Cl (VIII)

in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

(D) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-c) bis (I-4-c), in welchen A, D, R², M und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (XI),

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 S
 (IX)

20 in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

und

10

15

20

25

(E) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-d) bis (I-4-d), in welchen A, D, R³ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (X).

$$R^3$$
-SO₂-Cl (X)

in welcher

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(F) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-e) bis (I-4-e), in welchen A, D, L, R⁴, R⁵ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (XI),

$$Hal-P$$

$$L R5$$
(XI)

in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(G) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-f) bis (I-4-f), in welchen A, D, E und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (XII) oder (XIII),

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall

t für die Zahl 1 oder 2 und

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- (H) Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-g) bis (I-4-g), in welchen A, D, L, R⁶, R⁷ und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formeln (I-1-a) bis (I-4-a), in welchen A, D und Het die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - (a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XIV),

$$R^6-N=C=L$$
 (XIV)

in welcher

R6 und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

(ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XV),

$$R^6$$
 N CI (XV)

in welcher

L, R6 und R7 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

5

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

8. Verbindungen der Formel (III),

5 in welcher

Het und Hal die oben angegebenen Bedeutungen haben.

9. Verbindungen der Formel (IV),

in welcher

10 Het und U die oben angegebenen Bedeutungen haben

mit Ausnahme von (1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazolyl)-malonsäurediethylester und [1-(2,4-Dinitrophyl)-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl]malonsäurediethylester.

10. Verbindungen der Formel (IV-a),

in welcher

Het die oben angegebene Bedeutung hat,

11. Verbindungen der Formel (V).

Het
$$N \stackrel{A}{\longrightarrow} CO_2R^8$$
 (V)

in welcher

A, D, Het und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

5 12. Verbindungen der Formel (XVIII),

in welcher

Het und T die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- 13. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
 - 14. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschten Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
- 15. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs.
 - 16. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 17. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von
 20 Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden.
 - 18. Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten

10

15

20

25

30

(a') mindestens ein hetarylsubstituiertes Pyrazolidindion-Derivat der Formel (I), in welcher A, D, G und Het die oben angegebene Bedeutung haben

und

(b) zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlorbenzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α -(Cyanomethoximino)phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyloxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester,

10

15

20

25

)

١

1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1Hpyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlorchinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester. 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxoprop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylaminocarbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff. N-(2-Methoxy-5-methylbenzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IIa)

$$(X^1)_n$$
 Q (IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^{3} \longrightarrow X^{2}$$

$$A^{2} \longrightarrow \mathbb{R}^{22}$$
(IIb)

oder der Formel (IIc)

$$R^{23} \longrightarrow R^{24}$$

$$R^{25}$$
(IIc)

wobei

10

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- 5 A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes
 Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,
 - R²¹ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R²² für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
- 15 R²³ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
 - für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,

WO 2005/005428 PCT/EP2004/007665

für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁴ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

R²⁶ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₅-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

R²⁷ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,

R²⁸ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,

X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

X³ für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen

der allgemeinen Formel (IId)

5

10

15

20

$$O = \begin{pmatrix} R^{30} \\ N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (X^5)_n \\ SO_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R^{29} \\ O \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (IId) \end{pmatrix}$$
(IId)

oder der allgemeinen Formel (IIe)

10

15

20

25

$$\mathbb{R}^{32}$$
 \mathbb{R}^{33}
 \mathbb{R}^{29}
 \mathbb{R}

wobei

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

R²⁹ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R³⁰ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R³¹ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,

R³² für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,

für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R³² für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,

X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und

- X⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.
- 19. Mittel nach Anspruch 18, bei dem die die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist:

Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazole-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron oder die Verbindungen

und

10

15

- 20. Mittel gemäß einem der Ansprüche 18 oder 19, bei denen die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung Cloquintocet-mexyl oder Mefenpyr-diethyl ist.
- Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäß Anspruch 18 auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.
 - 22. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 18 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzenwuchs.
- Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1 und die die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung gemäß Anspruch 18 in zeitlich naher Abfolge getrennt auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/007665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07D487/04 C07D498/04 C07D249/08 C07D261/04 C07D231/06 C07D215/28 A01N43/56 A01N43/90 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D A01N IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No X YOUSSEF, MOHAMED SALAH KAMEL: "Synthesis 1-23 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-4-(substitu ted heterocycles)-2-pyrazolin-5-one" ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE, 39B(1), 86-9 CODEN: ZNBAD2; ISSN: 0340-5087, 1984, XP009041665 page 87; compound 7 X EBEID, M. Y. ET AL: "Synthesis and 1-23 biological activity of some new 5-nitrothiazole derivatives" EGYPTIAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES , 33(1-2), 99-109 CODEN: EJPSBZ; ISSN: 0301-5068, 1992, XP009041669 page 100; compounds I, II -/--Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents *T* tater document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the invention 'E' earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 20 December 2004 28/12/2004 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Ruswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax' (+31-70) 340-3016 Samsam Bakhtiary, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007665

		PCT/EP2004/00/665		
C.(Continu	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	KANDEEL, M. M. ET AL: "Synthesis of 4-substituted 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-thiones by heterocycles" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, (6), 1005-8 CODEN: BSCFAS; ISSN: 0037-8968, 1988, XP009041668 page 1005; compound 7	1-23		
A	SCHEIBLICH, STEFAN ET AL: "Bispyrimidylpyrazolinones, a new class of acetohydroxyacid synthase (AHAS) inhibitors" PESTICIDE SCIENCE (1999), 55(6), 636-638 CODEN: PSSCBG; ISSN: 0031-613X, 1999, XP001204441 page 637; figure 1	1-23		
A	IKEDA, YUKARI ET AL: "Syntheses and biological activities of some dithiolanylidenemalonate derivatives and related compounds" JOURNAL OF THE FACULTY OF AGRICULTURE, KYUSHU UNIVERSITY (1992), 37(1), 81-92 CODEN: JFAKAU; ISSN: 0023-6152, 1992, XP001204439 page 89; figure 2	1-23		
A	EP 0 508 126 A (BAYER AG) 14 October 1992 (1992-10-14) cited in the application claim 1	1-23		
A	WO 96/21652 A (CIBA GEIGY AG; BOEGER MANFRED (DE); MAIENFISCH PETER (CH); CEDERBAUM) 18 July 1996 (1996-07-18) cited in the application page 1, paragraph 1 claim 1	1-23		
Α	WO 96/11574 A (CIBA GEIGY AG; GLOCK JUTTA (CH); HUDETZ MANFRED (US); KERBER ELMAR (D) 25 April 1996 (1996-04-25) cited in the application page 1, paragraph 1 claim 1	1-23		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/007665

				FCI/EF2	004/00/665
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0508126	Α	14-10-1992	DE	4109208 A1	24-09-1992
			BR	9200983 A	17-11-1992
			DE	59208415 D1	05-06-1997
			EP	0508126 A1	14-10-1992
			ES	2101764 T3	16-07-1997
			GR	3023621 T3	29-08-1997
			JP	3100223 B2	16-10-2000
			JP	5117240 A	14-05-1993
			KR	212941 B1	02-08-1999
			MX	9201103 A1	21-12-1992
			US	6221810 B1	24-04-2001
			US	5474974 A	12-12-1995
			US	5661110 A	26-08-1997
			US	5739389 A	14-04-1998
			US	5780394 A	14-07-1998
			US	5332720 A	26-07-1994
			US	5358924 A	25-10-1994
WO 9621652	A	18-07-1996	AU	4435396 A	31-07-1996
			BR	9600088 A	27-01-1998
			CA	2210286 A1	18-07-1996
			CN	1175248 A	04-03-1998
			WO	9621652 A1	18-07-1996
			EP	0804422 A1	05-11-1997
			JP	10512248 T	24-11-1998
			TR	960702 A2	21-08-1996
			ZA	9600243 A	19-08-1996
WO 9611574	Α	25-04-1996	AU	3653695 A	06-05-1996
			BR	9509374 A	30-12-1997
			CA	2199636 A1	25-04-1996
			WO	9611574 A1	25-04-1996
			EP	0786937 A2	06-08-1997
			JP	10507189 T	14-07-1998
			PL	319092 A1	21-07-1997
			ZA	9508712 A	10-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/007665

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D487/04 C07D498/04 C07D231/06 C07D249/08 C07D261/04

C07D215/28 A01N43/56 A01N43/90

Nach der internationalen Patentiklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Wahrend der internationalen Recherche konsultiorte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, PAJ, CHEM ABS Data

(ategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr Anspruch Nr.
(YOUSSEF, MOHAMED SALAH KAMEL: "Synthesis of 1-(2,4-dinitrophenyl)-3-methyl-4-(substitu ted heterocycles)-2-pyrazolin-5-one" ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG, TEIL B: ANORGANISCHE CHEMIE, ORGANISCHE CHEMIE, 39B(1), 86-9 CODEN: ZNBAD2; ISSN: 0340-5087, 1984, XP009041665 Seite 87; compound 7	1-23
X	EBEID, M. Y. ET AL: "Synthesis and biological activity of some new 5-nitrothiazole derivatives" EGYPTIAN JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, 33(1-2), 99-109 CODEN: EJPSBZ; ISSN: 0301-5068, 1992, XP009041669 Seite 100; compounds I,II	1-23
X We	ters Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamdie sehmen	<u> </u>

	
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veroffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Pnoritätsdatum veroffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichtung, die geeignet ist, einen Prioritatsanspruch zweitelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theone angegeben ist 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allem aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenbenchts
20. Dezember 2004	28/12/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europaisches Patentamt, P B 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Bevoltmachtigter Bediensteter Samsam Bakhtiary, M
ormblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 2004)	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007665

ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile Beir. Anspruch Nr
KANDEEL, M. M. ET AL: "Synthesis of 4-substituted 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-thiones by heterocycles" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE, (6), 1005-8 CODEN: BSCFAS; ISSN: 0037-8968, 1988, XP009041668 Seite 1005; compound 7	1-23
SCHEIBLICH, STEFAN ET AL: "Bispyrimidylpyrazolinones, a new class of acetohydroxyacid synthase (AHAS) inhibitors" PESTICIDE SCIENCE (1999), 55(6), 636-638 CODEN: PSSCBG; ISSN: 0031-613X, 1999, XP001204441 Seite 637; Abbildung 1	1-23
IKEDA, YUKARI ET AL: "Syntheses and biological activities of some dithiolanylidenemalonate derivatives and related compounds" JOURNAL OF THE FACULTY OF AGRICULTURE, KYUSHU UNIVERSITY (1992), 37(1), 81-92 CODEN: JFAKAU; ISSN: 0023-6152, 1992, XP001204439 Seite 89; Abbildung 2	1-23
EP 0 508 126 A (BAYER AG) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-23
WO 96/21652 A (CIBA GEIGY AG; BOEGER MANFRED (DE); MAIENFISCH PETER (CH); CEDERBAUM) 18. Juli 1996 (1996-07-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Anspruch 1	1-23
WO 96/11574 A (CIBA GEIGY AG; GLOCK JUTTA (CH); HUDETZ MANFRED (US); KERBER ELMAR (D) 25. April 1996 (1996-04-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Anspruch 1	1-23
	4-substituted 3-methyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-thiones by heterocycles" BULLETIN DE LA SOCIETE CHIMIQUE DE FRANCE , (6), 1005-8 CODEN: BSCFAS; ISSN: 0037-8968, 1988, XP009041668 Seite 1005; compound 7 SCHEIBLICH, STEFAN ET AL: "Bispyrimidylpyrazolinones, a new class of acetohydroxyacid synthase (AHAS) inhibitors" PESTICIDE SCIENCE (1999), 55(6), 636-638 CODEN: PSSCBG; ISSN: 0031-613X, 1999, XP001204441 Seite 637; Abbildung 1 IKEDA, YUKARI ET AL: "Syntheses and biological activities of some dithiolanylidenemalonate derivatives and related compounds" JOURNAL OF THE FACULTY OF AGRICULTURE, KYUSHU UNIVERSITY (1992), 37(1), 81-92 CODEN: JFAKAU; ISSN: 0023-6152, 1992, XP001204439 Seite 89; Abbildung 2 EP 0 508 126 A (BAYER AG) 14. Oktober 1992 (1992-10-14) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 WO 96/21652 A (CIBA GEIGY AG; BOEGER MANFRED (DE); MAIENFISCH PETER (CH); CEDERBAUM) 18. Juli 1996 (1996-07-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Anspruch 1 WO 96/11574 A (CIBA GEIGY AG; GLOCK JUTTA (CH); HUDETZ MANFRED (US); KERBER ELMAR (D) 25. April 1996 (1996-04-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1 Anspruch 1, Absatz 1 WO 96/11574 A (CIBA GEIGY AG; GLOCK JUTTA (CH); HUDETZ MANFRED (US); KERBER ELMAR (D) 25. April 1996 (1996-04-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur solben Patentfamilie gehören

Internationales Aldenzeichen
PCT/EP2004/007665

			PC1/EP2004/00/665			
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentiamille	Datum der Veröffentlichung	
EP 0508126	Α	14-10-1992	DE	4109208 A1	24-09-1992	
			BR	9200983 A	17-11-1992	
			DE	59208415 D1	05-06-1997	
			EP	0508126 A1	14-10-1992	
			ES	2101764 T3	16-07-1997	
			GR	3023621 T3	29-08-1997	
			JP	3100223 B2	16-10-2000	
			JP	5117240 A	14-05-1993	
			KR	212941 B1	02-08-1999	
			MX	9201103 A1	21-12-1992	
			US	6221810 B1	24-04-2001	
			US	5474974 A	12-12-1995	
			US	5661110 A	26-08-1997	
			US	5739389 A	14-04-1998	
			US	5780394 A	14-07-1998	
			US	5332720 A	26-07-1994	
			US	5358924 A	25-10-1994	
WO 9621652	A	18-07-1996	AU	4435396 A	31-07-1996	
			BR	9600088 A	27-01-1998	
			CA	2210286 A1	18-07-1996	
			CN	1175248 A	04-03-1998	
			WO	9621652 A1	18-07-1996	
			EP	0804422 A1	05-11-1997	
			JP	10512248 T	24-11-1998	
			TR	960702 A2	21-08-1996	
			ZA	9600243 A	19-08-1996	
WO 9611574	Α	25-04-1996	AU	3653695 A	06-05-1996	
			BR	9509374 A	30-12-1997	
			CA	2199636 A1	25-04-1996	
			WO	9611574 A1	25-04-1996	
			EP	0786937 A2	06-08-1997	
			JP	10507189 T	14-07-1998	
			PL	319092 A1	21-07-1997	
			ZA	9508712 A	10-07-1996	